

DIALOG(R)File 345:Inpadoc/Fam.& Legal Stat

(c) 2003 EPO. All rts. reserv.

8153585

Basic Patent (No,Kind,Date): JP 63145782 A2 880617 <No. of Patents: 002>

FORMATION OF THIN FILM (English)

Patent Assignee: SEMICONDUCTOR ENERGY LAB

Author (Inventor): YAMAZAKI SHUNPEI; HIROSE NAOKI; TASHIRO MAMORU;  
INUSHIMA TAKASHI

IPC: \*C23C-016/50; C23C-016/26; C23C-016/32; C23C-016/34; C23C-016/40;  
C23C-016/42

CA Abstract No: 109(20)181138P

Derwent WPI Acc No: C 88-209353

JAPIO Reference No: 120405C000143

Language of Document: Japanese

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applic No	Kind	Date	
JP 63145782	A2	880617	JP 86292859	A	861208	(BASIC)
JP 92020985	B4	920407	JP 86292859	A	861208	

Priority Data (No,Kind,Date):

JP 86292859 A 861208

DIALOG(R)File 347:JAPIO

(c) 2003 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

02528882     \*\*Image available\*\*

FORMATION OF THIN FILM

PUB. NO.:     63-145782 [JP 63145782 A]

PUBLISHED:     June 17, 1988 (19880617)

INVENTOR(s):   YAMAZAKI SHUNPEI

                 HIROSE NAOKI

                 TASHIRO MAMORU

                 INUSHIMA TAKASHI

APPLICANT(s): SEMICONDUCTOR ENERGY LAB CO LTD [470730] (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)

APPL. NO.:     61-292859 [JP 86292859]

FILED:           December 08, 1986 (19861208)

INTL CLASS:     [4] C23C-016/50; C23C-016/26; C23C-016/32; C23C-016/34;  
                 C23C-016/40; C23C-016/42

JAPIO CLASS:   12.6 (METALS -- Surface Treatment)

JAPIO KEYWORD: R004 (PLASMA)

JOURNAL:        Section: C, Section No. 539, Vol. 12, No. 405, Pg. 143,  
                 October 26, 1988 (19881026)

**ABSTRACT**

PURPOSE: To form a thin film on the rugged side of a substrate, by arranging the substrate in a space where the electric field strength is maximized, and forming the thin film under specified pressure at the time of forming the thin film by the interaction of a magnetic field and an electric field.

CONSTITUTION: The substrate 10 is set on a holder 10' and heated by an IR heater 20, gaseous hydrogen 6 is introduced into a high-density plasma region 2, and a microwave is projected from a microwave oscillator 4. A magnetic field is further impressed by magnets 5 and 5', high-density plasma is produced in a plasma space 1 kept at about  $1 \times 10^{-4}$  Torr, and the surface of the substrate 10 is cleaned by atomic hydrogen. The supply of hydrogen is then stopped, a gaseous product is introduced from a gas system 7, the pressure is controlled to  $1 \times 10^{-1}$ - $3 \times 10^{-2}$  Torr, and thin film is formed on the substrate 10. At this time, the strengths of the magnets 5 and 5' are adjusted to position the region where the electric field strength of the microwave is maximized on the substrate 10. By this method, film is also formed on the rugged side of the substrate 10.

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-145782

⑪ Int. Cl.<sup>4</sup>

C 23 C 16/50  
16/26  
16/32  
16/34

識別記号

庁内整理番号

6554-4K  
6554-4K  
6554-4K  
6554-4K※

⑬ 公開 昭和63年(1988)6月17日

審査請求 有 発明の数 2 (全6頁)

⑭ 発明の名称 薄膜形成方法

⑮ 特 願 昭61-292859

⑯ 出 願 昭61(1986)12月8日

⑰ 発 明 者 山 崎 舜 平 神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半導体エネルギー研究所内  
⑱ 発 明 者 広 瀬 直 樹 神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半導体エネルギー研究所内  
⑲ 発 明 者 田 代 衛 神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半導体エネルギー研究所内  
⑳ 発 明 者 犬 島 喬 神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半導体エネルギー研究所内  
㉑ 出 願 人 株式会社 半導体エネ ルギー研究所 神奈川県厚木市長谷398番地

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

薄膜形成方法

2. 特許請求の範囲

1. 磁場および電場の相互作用を利用して薄膜を形成する装置を用いた薄膜形成方法であって、減圧状態に保持されたプラズマ発生室、該発生室を囲んで設けられた磁場発生手段、前記プラズマ発生室にマイクロ波を供給する手段および前記マイクロ波の電界強度が最大となりかつ電場・磁場相互作用を有する空間またはここより離間した反応性気体の活性状態を保持している空間に被形成面を有する被膜形成用物体を配設せしめ、 $1 \times 10^{-1} \sim 3 \times 10^2$  torrの圧力で薄膜形成を行うことを特徴とする薄膜形成方法。

2. 減圧状態に保持されたプラズマ発生室、該発生室を囲んで設けられた磁場発生手段、前記プラズマ発生室にマイクロ波電力を供給する手段とを有する薄膜形成装置を用いた薄膜形

成方法において、前記マイクロ波電界が最大となり、かつ電場・磁場相互作用を有する空間またはここより離間した反応性気体の活性状態を保持している空間に被形成面を有する被膜形成用物体を配設せしめる工程と、前記プラズマ発生室を $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-3}$  torrの圧力にせしめるとともに、前記磁場およびマイクロ波を供給してプラズマを発生する工程と、生成物気体の導入により $1 \times 10^{-1} \sim 3 \times 10^2$  torrの圧力に移してプラズマを持続せしめる工程とを有せしめることにより、分解または反応せしめた反応生成物を前記被形成面上に形成せしめることを特徴とする薄膜形成方法。

3. 特許請求の範囲第1項において、薄膜が結晶性を少なくとも一部に有することを特徴とする薄膜形成方法。

4. 特許請求の範囲第1項において、 $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-3}$  torrの圧力下での電場・磁場相互作用は電子サイクロトロン共鳴条件を満たすこ

とを特徴とする薄膜形成方法。

5. 特許請求の範囲第1項において、マイクロ波の周波数は概略2.45GHzを有し、被膜形成面は概略875 Gaussを有する空間であって、かつマイクロエネルギーを供給する手段の反対側に設けられたことを特徴とする薄膜形成方法。
6. 特許請求の範囲第1項において、磁場発生手段はヘルムホルツコイルよりなることを特徴とする薄膜形成方法。

### 3. 発明の詳細な説明

#### (発明の利用分野)

本発明はマイクロ波電界を加えるとともに、外部磁場を加え、それらの相互作用を用い、かつその電界の最も大きい空間またはその近傍に被膜形成手段を設け、被膜形成を行うための薄膜形成用物質を配設し、 $1 \times 10^{-1} \sim 3 \times 10^3$  torr 好ましくは3～300 torrの圧力で被膜形成を行うための薄膜形成方法に関する。

#### (従来の技術)

従来、薄膜の形成手段として、ECR(電子サイク

ロトロン共鳴) 条件即ち、 $10^{-2} \sim 10^{-5}$  torrの条件下で少なくとも電子が1周するに十分な低い圧力で活性種を作り、その発散磁場を利用してこの共鳴空間より「離れた位置」に基板を配設し、そこで被膜特にアモルファス構造を有する被膜を形成する電子サイクロトロン共鳴(ECRともいう)を用いる方法が知られている。

さらに一般的にはかかるECR CVD(化学気相法)に加えて、反応性ガスを用いる被膜形成手段として数種類知られており、それらは熱CVD、加熱フィラメントCVD、化学輸送法、13.56 MHzの周波数を用いるプラズマCVD法、マイクロ波のみを用いるプラズマCVD法が知られている。特にECR CVD法は活性種を磁場によりピンチングし、高エネルギー化することにより電子エネルギーを大きくし、効率よく気体をプラズマ化させている。しかしプラズマ化させることにより、気体が有する高エネルギーにより基板の被形成面がスパック(損傷)を受けることを防ぐため、このECR条件を満たした空間より「離れた位置」に基板を配設し、高エネルギー

条件下でのプラズマ状態を避けたイオンシャワー化した反応性気体を到達させることにより被膜形成または異方性エッチングを行っていた。

#### (従来の問題点)

しかしかかるシャワー化した反応性気体を用いた被膜形成方法では、凹凸表面である凸または凹部に対し、その気体の種類により異方性エッチングまたはアモルファス構造の被膜形成等のエッチングまたはディポジションのいずれか一方のプロセスを採用したものであった。そのため凹凸表面の側面に対する被膜形成はまったく不可能であった。また、この場合の被形成面上にはアモルファス構造の被膜が形成されやすく、結晶性特に多結晶性または単結晶を有する被膜の形成はきわめて困難であった。加えて高いエネルギーを用いることにより初めて反応性気体の活性化または反応をさせ得る被膜形成も不可能であった。

#### (問題を解決すべき手段)

本発明は、被膜形成をその一部でエッチングをさせつつ行わんとするもので、好ましくは少なく

とも一部に結晶性を有する被膜を形成せんとするものである。この目的のため、マイクロ波電力の電界強度が最も大くなる領域またはその近傍に被形成面を有する基板を配設する。さらにその領域で $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-5}$  torrの低真空下でECR(電子サイクロトロン共鳴)を生ぜしめる。さらに生成物気体を導入して、空間の圧力を $1 \times 10^{-1} \sim 3 \times 10^3$  torr 好ましくは3～300 torrと高い空間圧力にプラズマ状態を保持しつつ変化せしめ、この空間の生成物気体の単位空間あたりの濃度をこれまでのECR CVD法に比べて $10^2 \sim 10^3$  程度の高濃度にする。するとかかる高い圧力においてのみ初めて分解または反応をさせることができる被膜形成が可能となる。例えば、ダイヤモンド、1-カーボン(ダイヤモンドまたは微結晶粒を有する炭素被膜) また高融点の金属またはセラミック性絶縁被膜である。また、反応性気体の平均自由行程が短くなるため凹凸表面を有する側面に対しても被膜形成が可能となる。

すなわち本発明は従来より知られたマイクロ波

を用いたプラズマCVD法に磁場の力を加え、さらにマイクロ波の電場と磁場との相互作用、好ましくはECR(エレクトロンサイクロトロン共鳴)条件又はホイッスラー共鳴条件を含む相互作用を利用し、さらにその被膜形成中の圧力は $1 \times 10^{-1} \sim 3 \times 10^2$  torr の高い圧力で高密度高エネルギーのプラズマを存在させる。その共鳴空間での高エネルギー状態を利用して、例えば活性炭素原子を多量に発生させ、再現性にすぐれ、均一な膜厚、均質な特性のダイヤモンド、1-カーボン膜等の被膜の形成を可能としたものである。また加える磁場の強さを任意に変更可能な為、電子のみではなく特定のイオンの共鳴条件を設定することができる特徴がある。

また本発明の構成に付加して、マイクロ波と磁場との相互作用により高密度プラズマを発生させた後、基板表面上まで至る間に高エネルギーを持つ光(例えば紫外光)を照射し、活性種にエネルギーを与えつづけると、マイクロ波電界の最大となる領域即ち高密度プラズマ発生領域より10~50cmも

離れた位置(反応性気体の活性状態を保持できる位置)においても高エネルギー状態に励起された炭素原子が存在し、より大面積にダイヤモンド、1-カーボン膜を形成することも可能であった。

この場合は供給するマイクロ波圧力はより大きくしなければならない。しかし被膜形成面でのスパッタ効果をより少なくできる特長を有する。

さらに磁場とマイクロ波の相互作用により発生する高エネルギー励起種に直流バイアス電圧を加えて、離れた位置の物体側に多量の励起子が到達するようにすることは被膜の形成速度を向上させる効果があった。

以下に実施例を示し、さらに本発明を説明する。  
(実施例)

第1図に本発明にて用いた磁場印加可能なマイクロ波プラズマCVD装置を示す。

同図において、この装置は減圧状態に保持可能なプラズマ発生空間(1)、加熱空間(3)、補助空間(2)、磁場を発生する電磁石(5)、(5')およびその電源(25)、マイクロ波発振器(4)、排気系を

構成するターボ分子ポンプ(8)、ロータリーポンプ(14)、圧力調整バルブ(11)、赤外線加熱ヒータ(20)、およびその電源(23)、赤外線反射面(21)、基板ホルダ(10')、基板(10)、マイクロ波導入室(15)、ガス導入系(6)、(7)、水冷系(18)、(18')より構成されている。

まず薄膜形成用基板(10)を基板ホルダ(10')上に設置する。このホルダは高熱伝導性を有し、かつマイクロ波および磁場をできるだけ乱さないためセラミックの窒化アルミニウムを用いた。この基板ホルダを赤外線ヒータ(20)より放物反射面(21)レンズ系(22)を用いて集光し加熱する。(例えば500℃)次に水素(6)を30SCCMガス系(7)を通して高密度プラズマ発生領域(2)へと導入し、外部より2.45GHzの周波数のマイクロ波を500Wの強さで加える。さらに、磁場約2kガウスを磁石(5)、(5')より印加し、高密度プラズマをプラズマ発生空間(1)にて発生させる。この時プラズマ発生空間(1)の圧力は $1 \times 10^{-4}$  torrに保持した。

この高密度プラズマ領域より、高エネルギーを持

つ水素原子または電子が基板(10)上に到り、表面を洗浄にする。さらにこの水素を中止し、ガス系(7)より生成物気体(分解・反応後固体を構成する気体)例えば炭化水素気体(例えばアセチレン( $C_2H_2$ )、メタン( $CH_4$ ))を導入する。すると空間の圧力をプラズマ状態を保持しつつ $1 \times 10^{-1} \sim 3 \times 10^2$  torr 好ましくは3~300 torr 例えば30 torrの圧力に変化させることができる。この空間の圧力を高くすることにより、単位空間あたりの生成物気体の濃度を大きくでき被膜成長速度を大きくできる。かくの如く一度低い圧力でプラズマ化させるとプラズマ状態を保持しつつ生成物気体の活性濃度を大きくできる。そして高エネルギーに励起された炭素原子が生成され、約500℃加熱された基板(10)上に、この炭素原子が堆積し、ダイヤモンド又は1-カーボン膜が形成される。

第1図において、磁場は2つのリング状の磁石(5)、(5')を用いたヘルムホルツコイル方式を採用した。さらに、4分割した空間(30)に対し電場・磁場の強度を調べた結果を第2図に示す。

第2図(A)において、横軸(X軸)は空間(20)の横方向(反応性気体の放出方向)であり、縦軸(R軸)は磁石の直径方向を示す。図面における曲線は磁場の等電位面を示す。そしてその線に示されている数字は磁石(5)が約2000ガウスの時に得られる磁場の強さを示す。磁石(5)の強度を調整すると、電極・磁場の相互作用を有する空間(100)( $875 \pm 185$  ガウス)で大面積において磁場の強さを基板の被形成面の広い面積にわたって概略均一にさせることができる。図面は等磁場面を示し、特に線(26)が875 ガウスとなるECR(電子サイクロトロン共鳴)条件を生ずる等磁場面である。

さらにこの共鳴条件を生ずる空間(100)は第2図(B)に示す如く、電場が最大となる領域となるようにしている。第2図(B)の横軸は第2図(A)と同じく反応性気体の流れる方向を示し、縦軸は電場(電界強度)の強さを示す。

すると電界領域(100)以外に領域(100')も最大となる領域に該当する。しかしにここに対応する磁場(第2図(A))はきわめて等磁場面が多く存在

している。即ち領域(100')には基板の被形成面の直径方向(第2図(A)における縦軸方向)での膜厚のばらつきが大きくなり、(26')の共鳴条件を満たすECR条件部分で良質の被膜ができるのみである。結果として均一かつ均質な被膜を期待できない。

もちろんドーナツ型に作らんとする場合はそれでもよい。

また領域(100)に対してその原点对称の反対の側にも電場が最大であり、かつ磁場が広い領域にわたって一定となる領域を有する。基板の加熱を行う必要がない場合はかかる空間での被膜形成が有効である。しかしマイクロ波の電場を乱すことなく加熱を行う手段が得にくい。

これらの結果、基板の出し入れの容易さ、加熱の容易さを考慮し、均一な膜でありかつ均質な被膜とするためには第2図(A)の領域(100)が3つの領域の中では最も工業的に量産性の優れた位置と推定される。

この結果、本発明では領域(100)に基板(10)を

配設すると、この基板が円形であった場合、半径100mmまで、好ましくは半径50mmまでの大きさで均一、均質に被膜形成が可能となった。

さらに大面積とするには、例えばこの4倍の面積において同じく均一な膜厚とするには周波数を2.45GHzではなく1.225GHzとすればこの空間の直径(第2図(A)のR方向)を2倍とすることができる。

第3図は第2図における基板(10)の位置における円形空間の磁場(A)および電場(B)の等磁場、等電場の図面である。第3図(B)より明らかなごとく、電場は最大25KV/cmにまで達せしめ得ることがわかる。

また比較のために同条件下で磁場を印加せずに薄膜形成を行った。その時基板上に形成された薄膜はグラファイト膜であった。

本実施例にて形成された薄膜の電子線回折像をとったところ、アモルファス特有のハローパターンとともにダイヤモンドのスポットがみられ、i-カーボン膜となっていた。さらにマイクロ波電

力を上げて形成してゆくに従い、ハローパターンが少しづつ消えてゆき700Wまたはそれ以上でダイヤモンド構造が支配的な被膜となった。

かかる方式において、基板上に炭化珪化物気体(メチルシラン)を用い炭化珪素の多結晶膜を作ることができる。アルミニウム化合物気体とアンモニアまたは窒素との反応により窒化アルミニウム被膜を作ることにもできる。さらにタンゲステン、チタン、モリブデンまたはそれらの珪化物の高融点導体を作ることにもできる。また、本発明はシランと窒素との反応による窒化珪素、シランと酸化物気体との反応による酸化珪素の作製にも好都合である。

(効果)

本発明における圧力は、ECR条件を満たす圧力で補助プラズマ放電をせしめ、被膜形成後は全体の平均自由行程が数mmまたはそれ以下であってかつプラズマ状態を持続できる $1 \times 10^{-1} \sim 3 \times 10^{-2}$  Torrに空間を変化させることを基本としている。かくすることにより形成された被膜の被膜成長速

度が大きくなり、また凹凸面を有する物体の側面に対しても被膜形成が可能となった。

本発明が実験的に見出した方法を取ることで、従来作製されていた結晶性を少なくとも一部に有する被膜の作製条件より幅広い条件下にて作製可能であった。また従来法に比べて、大面積に均一な薄膜を平坦な基板のみならず球、直方体等種々の形状の物体の上に形成することが可能であった。

さらに作製された薄膜は引張、圧縮とも膜応力をほとんど有さない良好な膜であった。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明で用いる磁場・電場相互作用を用いたマイクロ波CVD装置の概略を示す。

第2図はコンピュータシミュレーションによる磁場および電場特性を示す。

第3図は電場・磁場相互作用をさせた位置での磁場および電場の特性を示す。

1・・・プラズマ発生空間

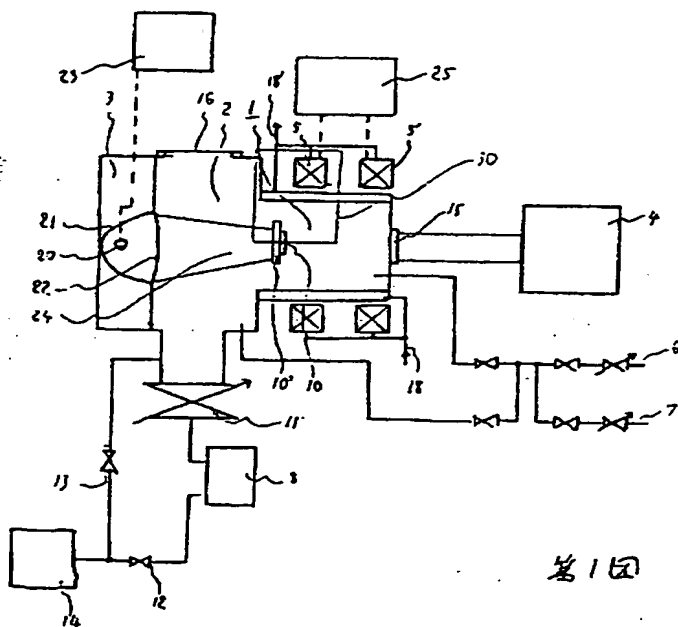
10, 10'・・・基板および基板ホルダ

- 4・・・マイクロ波発振器
- 5, 5'・・・外部磁場発生器
- 20・・・基板加熱ヒータ
- 100・・・最大電場となる空間

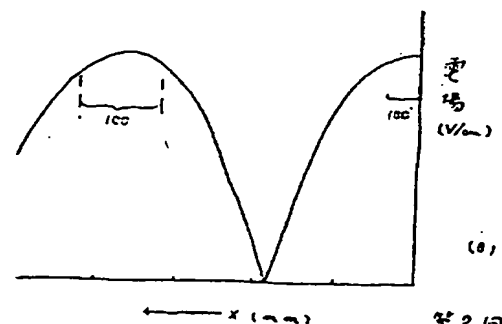
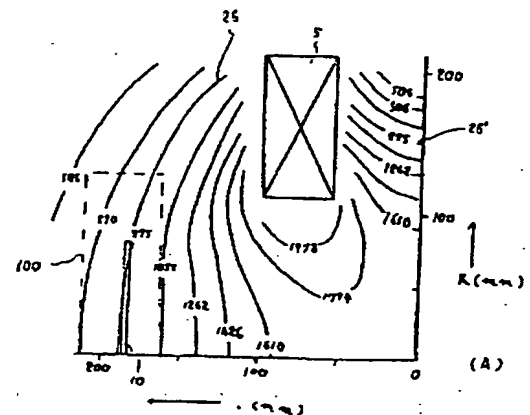
特許出願人

株式会社半導体エネルギー研究所

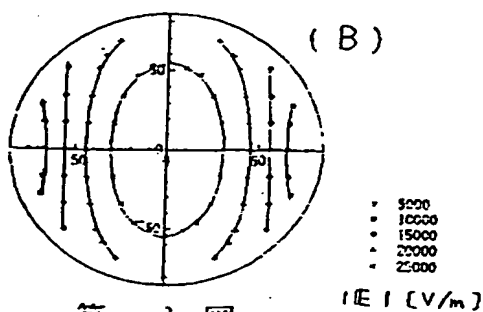
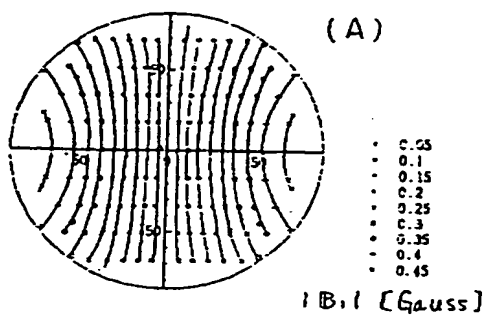
代表者 山崎 舜平



第1図



第2図



第 3 図

第 1 頁の続き

⑤Int. Cl. 4

C 23 C 16/40  
16/42

識別記号

庁内整理番号

6554-4K  
6554-4K